

(19)



Europäische Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)



EP 0 899 304 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
03.03.1999 Patentblatt 1999/09

(51) Int Cl. 6: C08L 83/04, C08L 63/00

(21) Anmeldenummer: 98810795.9

(22) Anmeldetag: 18.08.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 27.08.1997 CH 1997/97

(71) Anmelder: Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
4057 Basel (CH)

(72) Erfinder: Beisele, Christian
79424 Auggen (DE)

(54) Hydrophobes Epoxidharzsystem

(57) Eine Zusammensetzung enthaltend

- (a) ein cycloaliphatisches Epoxidharz,
- (b) ein OH-terminiertes Polysiloxan,

- (c) ein Polysiloxan/Polyether-Copolymer und
- (d) ein cyclisches Polysiloxan

weist excellente Hydrophobie-Eigenschaften auf und kann als elektrische Isoliermasse eingesetzt werden.

EP 0 899 304 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung enthaltend ein cycloaliphatisches Epoxidharz und verschiedene Polysiloxane, vernetzte Produkte erhältlich durch Härtung einer solchen Zusammensetzung sowie die Verwendung dieser Zusammensetzung als elektrischer Isolator.

[0002] Epoxidharze werden wegen ihrer guten mechanischen Eigenschaften und ihres hohen spezifischen Widerstands häufig als elektrisches Isoliermaterial verwendet. Für Anwendungen im Freien sind cycloaliphatische Epoxidharze wegen ihrer hohen Witterungsbeständigkeit besonders geeignet. Dabei tritt jedoch vor allem in niederschlagsreichen Regionen mit hoher Luftverschmutzung das Problem auf, dass sich auf der Oberfläche des Isolators eine leitfähige Schmutz/Wasser-Schicht ausbilden kann, was zu Ableitströmen und Lichtbögen führt und eine Schädigung des Isolators bis zum Totalausfall zur Folge haben kann. Auch bei wenig verschmutzten Isolatoren auf Epoxidbasis kann es zum Anstieg der Oberflächenleitfähigkeit kommen, wenn die Oberfläche im Lauf der Zeit durch Verwitterung erodiert und das Wasser solch eine angerauhte Schicht besser benetzen kann.

[0003] Wie im US-Patent 3,926,885 offenbart, können Epoxidharzen hydrophobe Eigenschaften verliehen werden durch den Zusatz von Polysiloxan/Polyether-Copolymeren und OH-terminierten Polysiloxanen. Allerdings ist die Hafung dieses Materials auf Metall nicht für alle Anwendungen ausreichend. In der JP-A 2-305454 werden Epoxidharzmischungen mit hoher Feuchtigkeitsstabilität beschrieben, die neben einem Epoxynovolak und einem Phenolharz geringe Mengen eines cyclischen Dimethylsiloxans enthalten. Zwar wird in diesen Zusammensetzungen die durch Bindung von Wasser an der Oberfläche verursachte Korrosion weitgehend verhindert, ein für die Verwendung als Isolator ausreichender Hydrophobie-Effekt wird jedoch mit solchen Systemen nicht erzielt.

[0004] Es wurde nun gefunden, dass Zusammensetzungen enthaltend ein cycloaliphatisches Epoxidharz und drei spezifische Polysiloxane lagerstabile Emulsionen mit sehr guten Hydrophobie-Eigenschaften bilden.

[0005] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Zusammensetzung enthaltend

- (a) ein cycloaliphatisches Epoxidharz,
- (b) ein OH-terminiertes Polysiloxan,
- (c) ein Polysiloxan/Polyether-Copolymer und
- (d) ein cyclisches Polysiloxan.

[0006] Die Mengen der Komponenten (a) bis (d) können in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in weiten Bereichen variieren.

Bevorzugt sind Zusammensetzungen enthaltend, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, 94,0-99,7 Gew.-%, insbesondere 94,6-98,5 Gew.-%, der Komponente (a), 0,1-2,0 Gew.-%, insbesondere 0,5-1,8 Gew.-%, der Komponente (b), 0,1-2,0 Gew.-%, insbesondere 0,5-1,8 Gew.-%, der Komponente (c) und 0,1-2,0 Gew.-%, insbesondere 0,5-1,8 Gew.-%, der Komponente (d), wobei die Summe der Komponenten (a), (b), (c) und (d) 100 Gew.-% beträgt.

[0007] Der Begriff "cycloaliphatisches Epoxidharz" steht im Rahmen dieser Erfindung für sämtliche Epoxidharze mit cycloaliphatischen Struktureinheiten, d.h. er umfasst sowohl cycloaliphatische Glycidylverbindungen und β-Methylglycidylverbindungen als auch Epoxidharze auf Basis von Cycloalkylenoxiden.

[0008] Geeignete cycloaliphatische Glycidylverbindungen und β-Methylglycidylverbindungen sind die Glycidylester und β-Methylglycidylester von cycloaliphatischen Polycarbonsäuren wie Tetrahydrophthalsäure, 4-Methyltetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, 3-Methylhexahydrophthalsäure und 4-Methylhexahydrophthalsäure.

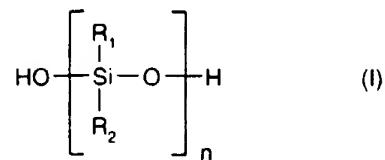
[0009] Weitere geeignete cycloaliphatische Epoxidharze sind die Diglycidylether und β-Methylglycidylether von cycloaliphatischen Alkoholen, wie 1,2-Dihydroxycyclohexan, 1,3-Dihydroxycyclohexan und 1,4-Dihydroxycyclohexan, 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,1-Bis(hydroxymethyl)cyclohex-3-en, Bis(4-hydroxycyclohexyl)methan, 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan und Bis(4-hydroxycyclohexyl)sulfon.

[0010] Beispiele für Epoxidharze mit Cycloalkylenoxid-Strukturen sind Bis(2,3-epoxycyclopentyl)ether, 2,3-Epoxy-cyclopentylglycidylether, 1,2-Bis(2,3-epoxycyclopentyl)ethan, Vinylcyclohexendioxid, 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3',4'-epoxycyclohexancarboxylat, 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexylmethyl-3',4'-epoxy-6'-methylcyclohexancarboxylat, Bis(3,4-epoxycyclohexylmethyl)adipat und Bis(3,4-epoxy-6-methylcyclohexylmethyl)adipat.

[0011] Bevorzugte cycloaliphatische Epoxidharze sind Bis(4-hydroxycyclohexyl)methandiglycidylether, 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propandiglycidylether, Tetrahydrophthalsäurediglycidylester, 4-Methyltetrahydrophthalsäurediglycidylester, 4-Methylhexahydrophthalsäurediglycidylester und insbesondere Hexahydrophthalsäurediglycidylester und 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3'4'-epoxycyclohexancarboxylat.

[0012] Die OH-terminierten Polysiloxane gemäß Komponente (b) können nach bekannten Methoden hergestellt werden, beispielsweise durch Hydrolyse der entsprechenden Organochlorsilane und anschliessende Polykondensation der Silanole. Hierbei entstehen in der Regel Polysiloxangemische mit Molekularmassen von 1'000-150'000 g/mol. Eine Reihe solcher OH-terminierten Polysiloxane sind im Handel erhältlich.

[0013] In den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden bevorzugt flüssige Polysiloxane verwendet.
 [0014] Vorzugsweise wird ein Polysiloxan der Formel I eingesetzt



worin R_1 und R_2 unabhängig voneinander $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_5\text{-C}_{14}\text{-Aryl}$ oder $\text{C}_6\text{-C}_{24}\text{-Aralkyl}$ bedeuten und n für einen Durchschnittswert von 3 bis 60, insbesondere von 4 bis 20 steht.

[0015] Alkyl umfaßt beispielsweise Methyl, Ethyl, Isopropyl, n-Propyl, n-Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl sowie die verschiedenen isomeren Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl-, Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Nonadecyl- und Eicosylgruppen.

Aryl als R_1 oder R_2 enthält bevorzugt 6 bis 10 C-Atome. Es kann sich beispielsweise um Phenyl, Tolyl, Pentalinyl, Indenyl, Naphtyl, Azulinyl und Anthryl handeln.

[0016] Aralkyl als R_1 oder R_2 enthält bevorzugt 7 bis 12 C-Atome und besonders bevorzugt 7 bis 10 C-Atome. Es kann sich zum Beispiel um Benzyl, Phenethyl, 3-Phenylpropyl, α -Methylbenzyl, 4-Phenylbutyl oder α,α -Dimethylbenzyl handeln.

[0017] Besonders bevorzugt sind Polysiloxane der Formel I, worin R_1 und R_2 unabhängig voneinander Methyl, Ethyl oder Phenyl bedeuten.

[0018] Insbesondere bevorzugt als Komponente (b) sind Polysiloxane der Formel I, worin R_1 und R_2 für Methyl stehen.

[0019] Bei der Komponente (c) der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen kann es sich sowohl um lineare als auch um verzweigte Block-Copolymere handeln. Diese Copolymeren können Si-O-C-Verknüpfungen oder Si-C-Verknüpfungen zwischen den Polysiloxan- und den Polyether-Segmenten aufweisen. Copolymeren mit Si-O-C-Verknüpfungen können beispielsweise durch Reaktion von Polysiloxanen mit reaktiven Endgruppen (wie z.B. Wasserstoff, Halogen, Alkoxy, Acetyl oder Dialkylamino) und Polyetheralkoholen hergestellt werden.

Copolymeren mit Si-C-Verknüpfungen sind beispielsweise durch Hydrosilylierung von Vinyl-Endgruppen enthaltenden Polyethern mit Si-H-Gruppen enthaltenden Siloxanen zugänglich. Von besonderem Interesse sind im Rahmen dieser Erfindung verzweigte Copolymeren mit einer Polysiloxan-Hauptkette und linearen Polyether-Seitenketten.

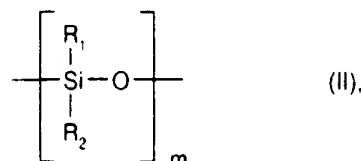
[0020] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten als Komponente (c) vorzugsweise ein Copolymer enthaltend Polydimethylsiloxan als Polysiloxan-Segment.

[0021] Weiterhin als Komponente (c) bevorzugt sind Copolymeren enthaltend Polyethylenoxid, Polypropylenoxid oder ein Polyethylenoxid/Polypropylenoxid-Copolymer als Polyether-Segment.

[0022] Geeignete Polysiloxan/Polyether-Copolymere sind im Handel erhältlich, z.B. NM 4205 (Hüls AG).

[0023] Die cyclischen Polysiloxane gemäß Komponente (d) sind dem Fachmann ebenfalls bekannt und können nach bekannten Methoden hergestellt werden.

[0024] Vorzugsweise wird als Komponente (d) ein cyclisches Polysiloxan der Formel II eingesetzt



worin R_1 und R_2 unabhängig voneinander $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_5\text{-C}_{14}\text{-Aryl}$ oder $\text{C}_6\text{-C}_{24}\text{-Aralkyl}$ bedeuten und m eine ganze Zahl von 4 bis 12 ist.

[0025] Bevorzugt als Komponente (d) sind cyclische Polysiloxane der Formel II, worin R_1 und R_2 unabhängig voneinander Methyl, Ethyl oder Phenyl bedeuten und m eine ganze Zahl von 4 bis 6 ist.

[0026] Besonders bevorzugt bedeuten R_1 und R_2 Methyl.

[0027] Wie in *J. Am. Chem. Soc.* 68, 358 (1946) beschrieben wird, können solche cyclischen Polysiloxane aus dem Produktgemisch isoliert werden, das bei der Hydrolyse der entsprechenden Dialkyl-, Diaryl bzw. Diaralkyldichlorsilane entsteht.

[0028] Besonders bevorzugt als Komponente (d) sind die im Handel erhältlichen Verbindungen Octamethylcyclotrasiloxan, Decamethylcyclopentasiloxan und insbesondere Dodecamethylcyclohexasiloxan.

[0029] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können im Prinzip mit allen üblichen Epoxidhärtern gehärtet werden. Vorzugsweise werden jedoch Anhydridhärter verwendet.

[0030] Einen weiteren Erfindungsgegenstand bildet daher eine Zusammensetzung enthaltend die oben angegebenen Komponenten (a) bis (d) und zusätzlich als Komponente (e) ein Polycarbonsäureanhydrid.

[0031] Dabei kann es sich um lineare aliphatische polymere Anhydride, wie beispielsweise Polysebacinsäurepoly-anhydrid oder Polyazelainsäurepolyanhydrid, oder cyclische Carbonsäureanhydride handeln.

[0032] Cyclische Carbonsäureanhydride sind besonders bevorzugt.

[0033] Beispiele für cyclische Carbonsäureanhydride sind:

Bernsteinsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, alkenyl-substituierte Bernsteinsäureanhydride, Dodecenybernsteinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid und Tricarballylsäureanhydrid, Maleinsäureanhydridaddukt an Cyclopentadien oder Methylcyclopentadien, Linolsäureaddukt an Maleinsäureanhydrid, alkylierte Endoalkylene-trahydrophthalsäureanhydride, Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid und Tetrahydrophthalsäureanhydrid, wobei von den beiden letzteren die Isomerengemische besonders geeignet sind. Besonders bevorzugt sind Hexahydrophthal-säureanhydrid und Methylhexahydrophthal-säureanhydrid.

[0034] Weitere Beispiele für cyclische Carbonsäureanhydride sind aromatische Anhydride, wie beispielsweise Pyromellitsäuredianhydrid, Trimellitsäureanhydrid und Phthalsäureanhydrid.

[0035] Auch chlorierte oder bromierte Anhydride, wie z.B. Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Tetrabromphthalsäureanhydrid, Dichlormaleinsäureanhydrid und Chlorendic-Anhydrid, können eingesetzt werden.

[0036] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können gegebenenfalls zusätzlich einen Härtungsbeschleuniger (f) enthalten. Geeignete Beschleuniger sind dem Fachmann bekannt. Als Beispiele seien genannt:

Komplexe von Aminen, besonders tertiären Aminen, mit Bortrichlorid oder Bortrifluorid; tertiäre Amine, wie Benzylidimethylamin;

Harnstoffderivate, wie N-4-Chlorphenyl-N',N'-dimethylharnstoff (Monuron);

gegebenenfalls substituierte Imidazole, wie Imidazol oder 2-Phenylimidazol.

[0037] Bevorzugte Beschleuniger sind tertiäre Amine, insbesondere Benzylidimethylamin.

[0038] Die Komponenten (e) und (f) werden in den üblichen wirksamen, d.h. für die Härtung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ausreichenden, Mengen eingesetzt. Das Verhältnis der Komponenten (a) und (e) und gegebenenfalls (f) hängt von der Art der verwendeten Verbindungen, der erforderlichen Härtungsgeschwindigkeit und den im Endprodukt gewünschten Eigenschaften ab und kann vom Fachmann leicht ermittelt werden. Im allgemeinen werden 0,4 bis 1,6, vorzugsweise 0,8 bis 1,2 Äquivalente Anhydridgruppen pro Epoxidäquivalent eingesetzt.

[0039] Weiterhin können die härbaren Mischungen Zähigkeitsvermittler ("Toughener") enthalten, wie zum Beispiel Core/Shell-Polymerne oder die dem Fachmann als "Rubber Toughener" bekannten Elastomere oder Elastomere enthaltende Ppropipolymerne. Geeignete Zähigkeitsvermittler sind beispielsweise in der EP-A-449 776 beschrieben.

[0040] Ausserdem können die härbaren Mischungen Füllstoffe enthalten, wie beispielsweise Metallpulver, Holzmehl, Glaspulver, Glaskugeln, Halbmétall- und Metalloxide, wie zum Beispiel SiO₂ (Aerosile, Quarz, Quarzmehl, Quarzgutmehl), Aluminiumoxid und Titanoxid, Metallhydroxide, wie Mg(OH)₂, Al(OH)₃ und AlO(OH), Halbmétall- und Metallnitride, wie zum Beispiel Siliziumnitrid, Bornitrid und Aluminiumnitrid, Halbmétall- und Metallcarbide (SiC), Metallcarbonate (Dolomit, Kreide, CaCO₃), Metallsulfate (Baryt, Gips), Gesteinsmehle und natürliche oder synthetische Minerale hauptsächlich aus der Silikatreihe, wie zum Beispiel Zeolithe (insbesondere Molekularsiebe) Talkum, Glimmer, Kaolin, Wollastonit, Bentonit und andere.

[0041] Neben den oben erwähnten Additiven können die härbaren Gemische weitere übliche Zusatzstoffe enthalten, wie z.B. Antioxidantien, Lichtschutzmittel, Flammenschutzmittel, kristallwasserhaltige Füllstoffe, Weichmacher, Farbstoffe, Pigmente, Thixotropiemittel, Zähigkeitsverbesserer, Entschäumer, Antistatika, Gleitmittel und Entformungshilfsmittel.

[0042] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können nach bekannten Methoden mit Hilfe bekannter Mischaggregate, wie beispielsweise Rührer (insbesondere Disperser und Supraton®), Kneter, Walzen oder Trockenmischern, hergestellt werden. Im Falle von festen Epoxidharzen kann die Dispergierung auch in der Schmelze erfolgen.

[0043] Die Härtung der erfindungsgemäßen Gemische kann auf bekannte Weise ein- oder zweistufig vorgenommen werden. Sie erfolgt im allgemeinen durch Erhitzen auf Temperaturen zwischen 60 °C und 200 °C, insbesondere zwischen 80 °C und 180 °C.

[0044] Gegenstand der Erfindung sind weiterhin die vernetzten Produkte erhältlich durch Härtung einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung.

[0045] Überraschenderweise führt der Zusatz der drei Siloxan-Komponenten in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen im Vergleich zu den entsprechenden unmodifizierten Systemen zu keiner oder nur zu einer geringen Verschlechterung in den mechanischen und elektrischen Eigenschaften der gehärteten Produkte. In Bezug auf die Zähigkeit sind die erfindungsgemäßen Systeme sogar überlegen, was in einer wesentlich höheren Bruchenergie G_{IC} und einem höheren kritischen Spannungsintensitätsfaktor K_{IC} zum Ausdruck kommt.

[0046] Der Zusatz von Siliconen führt im allgemeinen zu einer Verschlechterung der Haftungseigenschaften. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zeigen dennoch unerwarteterweise eine gute Haftung auf Metall, was sich in unverändert guten Umbruchkraft-Werten ausdrückt.

[0047] Von besonderem Interesse ist das excellente Hydrophobie-Verhalten der erfindungsgemäßen Systeme. So ist nicht nur das gehärtete Epoxidharzgemisch wesentlich hydrophober als ein vergleichbares unmodifiziertes Harz; die Hydrophobie-Eigenschaft wird auch auf eine auf das gehärtete Produkt aufgebrachte Fremdschicht übertragen (sogenannter "Hydrophobie-Transfer-Effekt"). Dadurch wird auch eine anfänglich hydrophile Schmutzsicht hydrophob, und der Kontakt mit Wasser (z.B. bei Regen) führt nicht wie im Fall des unmodifizierten System zur Bildung einer leitfähigen Schmutz/Wasser-Schicht.

[0048] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich besonders als Giessharze, Laminierharze, Pressmassen, Beschichtungsmassen sowie insbesondere als elektrische Isolermassen.

[0049] Die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung als elektrischer Isolator stellt einen weiteren Erfindungsgegenstand dar.

[0050] In den nachfolgenden Beispielen werden die folgenden kommerziell erhältlichen Substanzen eingesetzt:

Epoxidharz 1:	Hexahydrophthalsäurediglycidylester (Epoxidzahl: 5,6-6,2 val/kg)
Härter 1	Härtermischung aus 70,0 Gew.-Teilen Hexahydrophthalsäureanhydrid und 30,0 Gew.-Teilen Methylhexahydrophthalsäureanhydrid
Silbond W 12 EST:	mit Epoxysilan vorbehandeltes Quarzmehl (Quarzwerke Frechen)
Polysiloxan 1:	OH-terminiertes Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 5 Pa·s (Hüls AG)
NM 4205	polyethermodifiziertes Silicon aus Polydimethylsiloxan-Hauptketten mit Trimethylsiloxy-Endgruppen und Polyether-Seitenketten mit Polyethylenoxid/Polypropylenoxid-Copolymeren und Butoxy-Endgruppen; Molekularmasse: 14000 g/mol, Viskosität: 800±250 mPa·s (Hüls AG)

Beispiel 1:

[0051] In einem Mischgerät mit Disperserscheibe werden 9550 g Epoxidharz 1, 150 g Polysiloxan 1, 150 g NM 4205 und 150 g Dodecamethylcyclohexasiloxan eingewogen und bei Raumtemperatur in einer Stunde bei 3000 U/min gemischt. Die Mischung wird anschliessend 10 min in einem Vakuum von ca. 10 mbar unter Rühren entgast. Dabei entsteht eine weisse Emulsion.

1000 g der so hergestellten Harzvormischung wird mit 860 g Härter 1, 4,8 g Benzylidimethylamin und 3620 g Quarzmehl Silbond W 12 EST innerhalb von 30 min bei 60 °C mittels eines Mischers mit Flügelrührwerk vermischt und anschliessend bei ca. 10 mbar kurz entgast.

Die Zusammensetzung wird dann 6 h bei 80 °C und 10 h bei 140 °C gehärtet. Die Eigenschaften des gehärteten Produkts sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Vergleichsbeispiel 1:

[0052] 1000 g Hexahydrophthalsäurediglycidylester (Epoxidzahl: 5,6-6,2 val/kg) wird mit 900 g einer Härtermischung aus 70,0 Gew.-Teilen Hexahydrophthalsäureanhydrid und 30,0 Gew.-Teilen Methylhexahydrophthalsäureanhydrid, 5,0 g Benzylidimethylamin und 3700 g eines silanisierten Quarzmehls innerhalb von 30 min bei 60 °C mittels eines Mischers mit Flügelrührwerk vermischt und anschliessend bei ca. 10 mbar kurz entgast.

Die Zusammensetzung wird dann 6 h bei 80 °C und 10 h bei 140 °C gehärtet. Die Eigenschaften des gehärteten Produkts sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Applikationsbeispiel 1:

[0053] Mittels des Druckgelierverfahrens werden Stützisolatoren hergestellt. Dazu werden die nach Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1 hergestellten ungehärteten Mischungen in eine auf 140 °C aufgeheizte, mit Trennmittel behandelte, Metallform eingespritzt. Nach Gelingen (nach ca. 20 min.) wird das Gussteil aus der Form genommen und 10 h bei 140 °C nachgehärtet. Der aus der erfindungsgemäßen Zusammensetzung hergestellte Isolator weist unerwarteterweise eine höhere Umbruchkraft auf als der aus der analogen Zusammensetzung ohne Silicon-Additive hergestellte

Isolator auf (siehe Tabelle 1).

Applikationsbeispiel 2:

5 [0054] Das bessere Verhalten der mit dem erfindungsgemäss modifizierten System hergestellten Isolatoren in Atmosphären mit hoher Luftverschmutzung, insbesondere die besseren Hydrophobeeigenschaften, zeigen die folgenden Versuche:

10 Proben des nach Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1 hergestellten Materials werden in Anlehnung an DIN 53364 auf Hydrophobie untersucht. Dazu wird eine Testflüssigkeit (Ethylenglykolmonoethylether + Farbstoff) mit einer Oberflächenspannung von 30 dyn/cm auf die vorher mit Ethanol gereinigten Proben mit Hilfe eines kleinen Haarpinsels aufgetragen. Bei der erfindungsgemässen Probe zieht sich der aufgetragene Film der Testlinie augenblicklich zusammen, während beim Vergleichssystem ohne Silicon-Additive die Flüssigkeit wesentlich länger als die geforderten 2 Sekunden haftet. Dies zeigt, dass das erfindungsgemäss modifizierte System eine geringere Oberflächenenergie aufweist, d.h. eindeutig hydrophober ist.

15 Zum Nachweis des sogenannten "Hydrophobie-Transfer-Effekts" wird auf zwei Platten des nach Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1 hergestellten Materials (ohne Verwendung siliconhaltiger Trennmittel hergestellt und nach dem Entformen mit Ethanol gereinigt) eine künstliche Verschmutzung aufgebracht. Eine Suspension aus 90 % Wasser und 10 % Aluminiumhydroxid wird mit einer Schichtdicke von ca. 1 mm auf die Probe aufgetragen. Nach dem Sedimentieren des Feststoffs wird das überstehende Wasser mit einer Pipette entfernt. Nach 3 Tagen Trocknen bei Raumtemperatur 20 wird aus einer Pipette ein Wassertropfen auf die Fremdschicht aufgebracht. Beim Vergleichssystem (Mischung aus Vergleichsbeispiel 1) verläuft der Wassertropfen augenblicklich in der Fremdschicht aus Aluminiumhydroxid, während beim erfindungsgemäss modifizierten System (Mischung aus Beispiel 1) die Tropfen auf der Fremdschicht liegenbleiben bzw. beim Schrägstellen der Probe abrollen.

25

Tabelle 1:

		Beispiel 1	Vergleichsbeispiel 1
30	Epoxidharz 1 [Gew.-Teile]	95,5	100
	Polysiloxan 1 [Gew.-Teile]	1,5	
	NM 4205 [Gew.-Teile]	1,5	
	Dodecamethylcyclotetrasiloxan [Gew.-Teile]	1,5	
	Härter 1 [Gew.-Teile]	86	90
	Silbond W 12 EST [Gew.-Teile]	362	370
35	Füllstoffgehalt	66 %	66 %
	Wärmeausdehnungskoeffizient [ppm/K]	32,3	33,1
	Zugfestigkeit [MPa]	84	89
	Bruchdehnung [%]	1,2	1,1
	Elastizitätszugmodul [MPa]	11124	11632
	Biegefestigkeit [MPa]	151	156
	Randfaserdehnung [%]	1,6	1,5
	Elastizitätsbiegmodul [MPa]	11610	12211
	kritischer Spannungsintensitätsfaktor K_{IC} [$\text{MPa} \cdot (\text{m})^{1/2}$]	2,6	2,4
	Bruchenergie G_{IC} [J/m^2]	544	437
40	Kriechstromfestigkeit (CTI)	>600M-0,0	>600M-0,0
	Lichtbogenfestigkeit (ASTM D495) [s]	187/194	189/192
	Umbruchkraft [N]	6120	5830
	Hydrophobie-Transfer-Effekt	ja	nein
	Benetzbarkeit	nein	ja
	Wasseraufnahme (10 d bei 23 °C)	0,12 %	0,12 %
	Gewichtsverlust nach 10 d bei 200 °C	1,09	1,01
55			

Patentansprüche

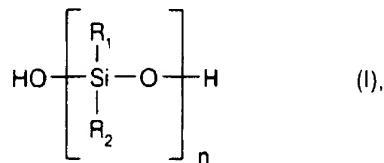
1. Zusammensetzung enthaltend

5 (a) ein cycloaliphatisches Epoxidharz,
 (b) ein OH-terminiertes Polysiloxan,
 (c) ein Polysiloxan/Polyether-Copolymer und
 (d) ein cyclisches Polysiloxan.

10 2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, 94,0-99,7 Gew.-% der Komponente (a), 0,1-2,0 Gew.-% der Komponente (b), 0,1-2,0 Gew.-% der Komponente (c) und 0,1-2,0 Gew.-% der Komponente (d), wobei die Summe der Komponenten (a), (b), (c) und (d) 100 Gew.-% beträgt.

15 3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als Komponente (a) Hexahydrophthalsäurediglycidylester oder 3,4-Epoxyhexylmethyleoxy-3'-epoxycyclohexancarboxylat.

20 4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als Komponente (b) ein Polysiloxan der Formel I



worin R₁ und R₂ unabhängig voneinander C₁-C₁₈-Alkyl, C₅-C₁₄-Aryl oder C₆-C₂₄-Aralkyl bedeuten und n für einen Durchschnittswert von 3 bis 60 steht.

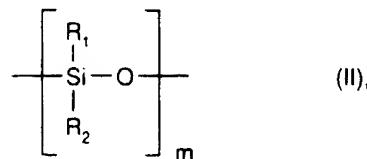
30 5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, enthaltend als Komponente (b) ein Polysiloxan der Formel I, worin R₁ und R₂ unabhängig voneinander Methyl, Ethyl oder Phenyl bedeuten.

35 6. Zusammensetzung nach Anspruch 4, enthaltend als Komponente (b) ein Polysiloxan der Formel I, worin R₁ und R₂ für Methyl stehen.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als Komponente (c) ein Copolymer enthaltend Polydimethylsiloxan als Polysiloxan-Segment.

40 8. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als Komponente (c) ein Copolymer enthaltend Polyethylenoxid, Polypropylenoxid oder ein Polyethylenoxid/Polypropylenoxid-Copolymer als Polyether-Segment.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als Komponente (d) ein cyclisches Polysiloxan der Formel II



50

worin R₁ und R₂ unabhängig voneinander C₁-C₁₈-Alkyl, C₅-C₁₄-Aryl oder C₆-C₂₄-Aralkyl bedeuten und m eine ganze Zahl von 4 bis 12 ist.

55 10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, enthaltend als Komponente (d) ein cyclisches Polysiloxan der Formel II, worin R₁ und R₂ unabhängig voneinander Methyl, Ethyl oder Phenyl bedeuten und m eine ganze Zahl von 4 bis 6 ist.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 9, enthaltend als Komponente (d) Octamethylcyclotetrasiloxan, Decamethyl-

cyclopentasiloxan oder Dodecamethylcyclohexasiloxan.

12. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend zusätzlich als Komponente (e) ein Polycarbonsäureanhydrid.
- 5 13. Vernetzte Produkte erhältlich durch Härtung einer Zusammensetzung gemäss Anspruch 12.
14. Verwendung einer Zusammensetzung nach Anspruch 1 als elektrischer Isolator.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55